

VINYL ACETAL POLYMER AND ITS APPLICATION

Patent number: JP2004068013
Publication date: 2004-03-04
Inventor: KUSUFUJI TAKESHI; KUMAKI YOSUKE; FUJIWARA NAOKI
Applicant: KURARAY CO
Classification:
- international: C03C27/12; C08F8/28; C08F16/38; C03C27/12;
C08F8/00; C08F16/00; (IPC1-7): C08F8/28; C03C27/12;
C08F16/38
- european:
Application number: JP20030276411 20030718
Priority number(s): JP20030276411 20030718; JP20020214094 20020723

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2004068013**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vinyl acetal polymer having excellent water resistance and compatibility with a plasticizer, an interlayer for a laminated safety glass composed of the vinyl acetal polymer, a binder for ceramic molding, a binder for an ink and a coating material, and a heat developable photosensitive material.

SOLUTION: The vinyl acetal polymer having a degree of acetalization of 45-80 mol% can be obtained by acetalizing a vinyl alcohol polymer having an [alpha]-olefin unit of 1-15 mol%, a content of a 1,2-glycol bond of 1-3 mol%, a degree of polymerization of 100-2,000, and a degree of saponification of 80-99.99 mol%.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-68013

(P2004-68013A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 8/28

C03C 27/12

C08F 16/38

F 1

C08F 8/28

C03C 27/12

C08F 16/38

テーマコード(参考)

4G061

D 4J100

審査請求 未請求 請求項の数 11 O.L. (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2003-276411(P2003-276411)
 (22) 出願日 平成15年7月18日(2003.7.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-214094(P2002-214094)
 (32) 優先日 平成14年7月23日(2002.7.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (72) 発明者 楠藤 健
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 熊木 洋介
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 藤原 直樹
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 Fターム(参考) 4G061 AA04 BA01 BA02 BA03 CB19
 CD18

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニルアセタール系重合体およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 耐水性および可塑剤との相溶性に優れるビニルアセタール系重合体、並びに該ビニルアセタール系重合体からなる合わせガラス用中間膜、セラミック成形用バインダー、インキおよび塗料用バインダー、および熱現像性感光材料を提供する。

【解決手段】 α -オレフィン単位を1~15モル%含有し、1, 2-グリコール結合の含有量が1~3モル%、重合度が100~2000、けん化度が80.0~99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のビニルアセタール系重合体により上記課題が解決される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

α -オレフィン単位を1~15モル%含有し、1, 2-グリコール結合の含有量が1~3モル%、重合度が100~2000、けん化度が80.0~99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のビニルアセタール系重合体。

【請求項 2】

α -オレフィン単位がエチレンに基づく単位である請求項1記載のビニルアセタール系重合体。

【請求項 3】

ビニルアセタール系重合体がビニルブチラール系重合体である請求項1記載のビニルアセタール系重合体。10

【請求項 4】

ビニルアルコール系重合体が下記式(1)を満足するものである請求項1記載のビニルアセタール系重合体。

$$\begin{aligned} & -0.012 \times F_n + 1.24 \leq \text{含有量(モル\%)} \leq -0.022 \times F_n \\ & + 2.23 \quad \dots \quad (1) \end{aligned}$$

(上記式中、含有量(モル%)は1, 2-グリコール結合の含有量を表し、F_nは α -オレフィン単位の含有量(モル%)を表す。)

【請求項 5】

ビニルアルコール系重合体がカルボン酸およびラクトン環を0.02~5モル%含有することを特徴とする請求項1記載のビニルアセタール系重合体。20

【請求項 6】

ビニルアルコール系重合体が下記式(2)を満足するものである請求項5記載のビニルアセタール系重合体。

$$\begin{aligned} & -1.95 \times 10^{-5} \times P + 0.045 \leq \text{含有量(モル\%)} \leq -1.38 \times \\ & 10^{-4} \times P + 0.91 \quad \dots \quad (2) \end{aligned}$$

(上記式中、含有量(モル%)はカルボン酸及びラクトン環の含有量を表し、Pはビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。)

【請求項 7】

請求項1記載のビニルアセタール系重合体を主成分とする合わせガラス用中間膜。30

【請求項 8】

請求項7記載の合わせガラス用中間膜を用いて作製した合わせガラス。

【請求項 9】

請求項1記載のビニルアセタール系重合体からなるセラミック成形用バインダー。

【請求項 10】

請求項1記載のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 11】

請求項1記載のビニルアセタール系重合体からなる熱現像性感光材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニルアセタール系重合体、並びにそれを用いた合わせガラス用中間膜、セラミック成形用バインダー、インキおよび塗料用バインダー、並びに熱現像性感光材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニルアセタール系重合体は、ビニルアルコール系重合体をアルデヒド化合物を用い、酸性条件下でアセタール化することにより得られることが古くから知られている。ビニルアルコール系重合体は、通常、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位を有する50

ことから、該ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるビニルアセタール系重合体は、これら2種類の単量体単位に加え、ビニルアセタール単位を含む少なくとも3種類の単量体単位から構成される。近年、多種類のビニルアルコール系重合体が提案されるようになっていることから、これらと種々のアルデヒドを組合わせることにより、多くの種類のビニルアセタール系重合体が知られるようになってきている。

【0003】

その中でも、ビニルアルコール系重合体とホルムアルデヒドから製造されるビニルホルマール系重合体、ビニルアルコール系重合体とアセトアルデヒドから製造されるビニルアセタール系重合体、およびビニルアルコール系重合体とブチルアルデヒドから製造されるビニルブチラール系重合体は、商業的に重要な位置を占めている。10

特に、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスの中間膜として用いられているだけでなく、セラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの種々の工業用分野において広く用いられている。

【0004】

ビニルブチラール系重合体は、親水性のヒドロキシ基と疎水性のブチルアセタール基を有することから、親水性と疎水性を兼ね備えており、上記の種々の用途でその特長を發揮している。ビニルブチラール系重合体は、特に分子中のヒドロキシ基の存在が、例えば、ガラスとの接着性やセラミックなどとのバインダー力などの点で重要な役割を果たしているが、一方で、空気中の水分を吸収しやすい、ビニルブチラール系重合体から形成された皮膜を長期間保存した場合に、該皮膜に含まれる可塑剤がブリードアウトしやすいなどの問題を生じる場合があり、これらを両立することが求められている。すなわち、ビニルブチラール系重合体には、従来の特長を維持したままで、耐水性の向上および可塑剤との相溶性の改善を図ることが求められている。20

【0005】

また、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスに用いられる合わせガラスの中間膜として広く使用されている。しかしながら、近年、合わせガラスの性能向上に対する要求は益々高くなっている。例えば、合わせガラスが高湿度の条件下に長時間曝された場合、合わせガラスの端部から水が浸入したり、可塑剤との相溶性の不具合などにより白化するという問題がある。この問題点を解決する目的で、例えば、特殊なシリコンオイルを併用したり(特許文献1など)、可塑剤としてトリエチレングリコールージ2-エチルヘキサノエートなどを用いる(特許文献2)などの種々の提案がなされている。しかし、トリエチレングリコールージ2-エチルヘキサノエートなどを可塑剤として用いる際には、特許文献3などに開示されているように、従来のビニルブチラール系重合体では、非常に限定された組成範囲でしか用いることができないという問題点があった。30

【0006】

合わせガラスの中間膜として、 α -オレフィンにより変性されたビニルアセタール系重合体を用いることが提案されている(例えば、特許文献4参照)。しかしながら、当時の技術レベルでは、先に指摘した問題点が考慮されておらず、問題点を改善するに至っていないのが現状である。

【0007】

ビニルアセタール系重合体は、セラミック成形用バインダーの分野では、例えば、セラミック積層コンデンサーヤやセラミック電子回路基板を製造する過程において成形用バインダーとして使用されており、中でも、セラミックグリーンシートを作成する時のバインダーとして広く賞用されている。

特に近年、携帯電話、ノート型パソコンなどの精密電気機器などについて小型化・軽量化することが望まれるようになっており、これらに用いられる電気・電子部品についても小型化・高性能化が求められている。

【0008】

例えば、セラミック積層コンデンサーでは、小型で大容量のコンデンサーが望まれており、電極部分またはセラミック部分の厚みをより薄くしたり、大容量化を図る試みがなさ50

れており、技術的にはセラミックグリーンシートの薄膜化が重要な課題となっている。このような薄膜化を行うには、粒径が小さいセラミック粉体を原料として用いる必要があるが、セラミック粉体の粒径を小粒子化すると、セラミック粉体の表面積が増大して凝集しやすくなるため、セラミックグリーンシートの表面に凹凸が生じやすくなる、均質なセラミックグリーンシートを得るのが困難になる、シートが薄膜化されることにより強度が低下する、などの問題が生じる。

【0009】

これらの問題点は、特に近年の電気・電子部品の小型化・軽量化によりクローズアップされており、例えば特許文献5などに α -オレフィン変性ビニルアセタール系重合体を用いる例が開示されているが、当時の技術レベルでは、先に指摘した問題点が考慮されておらず、問題点を改善するに至っていないのが現状である。
10

【0010】

ビニルアセタール系重合体は、塗料の分野では、自動車用の塗料、焼付けエナメル、ショッププライマー、ウォッシュプライマー、粘着剤ラッカー、タールまたはニコチン上の絶縁コート、プラスチック用の塗料、ニトロセルローズラッカー、ペーパーワニスなどに用いられている。また、包装材をプリントするのに用いられる印刷インキのバインダーとして、低溶液粘度のビニルブチラール系重合体が用いられている。この印刷インキは、有機質基体および無機質基体に対する粘着性が優れていることから、ポリオレフィンフィルム、金属箔、セルロースアセテートフィルム、ポリアミドフィルムおよびポリスチレンフィルムをプリントするのに適している。
20

【0011】

特に近年、印刷機は高速で運転されることが多いことから、印刷機の高速運転を実現するために、印刷インキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、かつ印刷により成形される塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいことが必要であるとされている。一般的に、印刷インキにおいて顔料含有率を高くするためには、その溶液粘度を低くすることが重要である。印刷インキの溶液粘度を低くするためには、低重合度のビニルアセタール系重合体を使用することが考えられるが、完全けん化ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される低重合度ビニルアセタール系重合体を用いる場合には、ビニルアセタール系重合体の水溶液がゲル化しやすい、顔料含有率を高くすることができないなどの問題点があった。
30

【0012】

これらの問題点を解決する目的で、例えば、特定の加水分解度を有するビニルアルコール系重合体から製造されるビニルブチラール系重合体を用いる方法(特許文献6)、1-アルキルビニルアルコール単位および1-アルキルビニルアセテート単位を有するビニルアルコール系重合体を原料としたビニルアセタール系重合体を用いる方法(特許文献7)などが提案されている。しかしながら、これらの方法によって、上記の問題点についてある程度の改善効果は見られるものの、必ずしも満足すべき効果が得られているとは言いがたい。

【0013】

また、熱現像性感光材料は、従来のハロゲン化銀を用いた湿式方式の感光材料と比較して、現像のための処理工程が簡潔であること、余分な化学廃液が生じないことなどから特に医療分野でのX線写真などの用途に実用化されている。熱現像性感光材料は、有機銀塩、還元剤および有機銀イオンに対して触媒的に接しているハロゲン化銀を、ビニルアセタール系重合体などの造膜性結合材を用いて、プラスティックフィルムなどの支持体上に塗布することにより得られる。
40

【0014】

これらの熱現像性感光材料は、その熱現像性感光材料の製造に用いられる塗工液の保存安定性、熱現像性感光材料を現像した際の感度、現像後の画像の保存安定性などに問題点があり、これまでに、特定のイオン基を含有するビニルアセタール系重合体を用いる方法(特許文献8)、2種類の特定の重合度からなるビニルアセタール系重合体を組合せて用
50

いる方法（特許文献9）などが提案されている。しかしながら、これらの方法によって上記問題点の改善が十分なされたとは言い難いのが現状である。

【0015】

この出願の発明に関する先行技術文献情報としては次のものがある。

- 【特許文献1】特開平7-314609号公報
- 【特許文献2】国際公開第00/18698号パンフレット
- 【特許文献3】特表2001-515527号公報
- 【特許文献4】特開昭63-79741号公報
- 【特許文献5】特開昭63-79752号公報
- 【特許文献6】特開平11-349889号公報
- 【特許文献7】特表2000-503341号公報
- 【特許文献8】特開2001-222089号公報
- 【特許文献9】特開2002-201215号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、従来の特長を維持したままで耐水性が向上し、かつ可塑剤との相溶性が改善されたビニルアセタール系重合体、並びにそれを用いたガラス用中間膜、該ガラス用中間膜を用いた合わせガラス、セラミック成形用バインダー、インキまたは塗料用バインダーおよび熱現像性感光材料を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、特定のビニルアルコール系重合体を原料にしたビニルアセタール系重合体を用いることで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、1,2-グリコール結合の含有量が1～3モル%、重合度が100～2000、けん化度が80.0～99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体である。

本発明の第2は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、1,2-グリコール結合の含有量が1～3モル%、重合度が100～2000、けん化度が80.0～99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体を主成分とする安全ガラス用中間膜である。

本発明の第3は、第2の発明の安全ガラス用中間膜を用いた合わせガラスである。

また、本発明の第4は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、1,2-グリコール結合の含有量が1～3モル%、重合度が100～2000、けん化度が80.0～99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるセラミック成形用バインダーである。

本発明の第5は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、1,2-グリコール結合の含有量が1～3モル%、重合度が100～2000、けん化度が80.0～99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーである。

また、本発明の第6は、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有し、1,2-グリコール結合の含有量が1～3モル%、重合度が100～2000、けん化度が80.0～99.9モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなる熱現像性感光材料である。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明のビニルアセタール系重合体は、 α -オレフィン単位および1, 2-グリコールを特定の割合で含み、かつ重合度およびけん化度で規定されたビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるもので、親水性と疎水性をバランスよく兼ね備えており、耐水性に優れている上に可塑剤との相溶性にも優れている。

本発明の合わせガラス用中間膜はこのようなビニルアセタール系重合体を主成分とするものであり、合わせガラスとの接着性接着性に優れており、また得られる合わせガラスは端部の耐白化性に優れている。

本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用いた場合には、表面の状態が良好で、かつ強度の点で優れたセラミックグリーンシートを製造することができる。このような本発明のセラミック成形用バインダーを用いることにより、セラミックグリーンシートの薄膜化に対応して、粒径が小さいセラミック粉体を原料に用いた場合でも、均質でシート強度の大きいセラミックグリーンシートの製造を可能にする。
10

本発明のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合には、溶液粘度が低いに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインキ分散性を有するインキまたは塗料を製造することができる。このようにして製造されるインキまたは塗料は、印刷に用いられるインキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、印刷により形成された塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいなどの優れた特長を備えているので、高速で運転される印刷機に好適に用いることができる。

本発明のビニルアセタール系重合体を用いて得られる熱現像性感光材料は、熱現像性および現像後の画像安定性に優れ、また熱現像性感光材料の製造の際に調製される塗工液は保存安定性に優れている。
20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において、ビニルアセタール系重合体は、 α -オレフィン単位を1~15モル%含有し、1, 2-グリコール含有量が1~3モル%、重合度が100~2000、けん化度が80. 0~99. 99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される。

【0020】

本発明においてビニルアセタール系重合体の製造に用いられるビニルアルコール系重合体（以下「PVA」と略記する）は、重合度が100~2000の範囲内にあることを要する。PVAの重合度が100に満たない場合には、PVAを工業的に製造するのが困難になる。PVAの重合度が2000を超える場合には、PVAの水溶性が低下し、ビニルアセタール系重合体を製造するのが困難になる。
30

【0021】

ビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いる場合には、PVAの重合度は500~2000の範囲内にあるのが好ましく、800~1900がより好ましく、1000~1700が特に好ましい。PVAの重合度が500未満の場合には、合わせガラス用中間膜として十分な強度が発揮されないことがある。PVAの重合度が2000を超える場合には、ビニルアセタール系重合体の粘度が大きくなるため、成形性が低下することがある。
40

【0022】

ビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーに用いる場合には、PVAの重合度は200~2000の範囲内にあるのが好ましく、300~1700がより好ましく、500~1500がさらに好ましく、700~1200が特に好ましい。PVAの重合度が200未満の場合には、セラミック成形用バインダーを用いることにより得られるセラミックグリーンシートの強度が低下することがある。PVAの重合度が2000を超える場合には、セラミックグリーンシートを製造する際に調製されるセラミック成形用スラリーの粘度が高くなり、成形性が低下することがある。

【0023】

ビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーに用いる場合には、PVAの重合度は100～700の範囲内にあるのが好ましく、130～600がより好ましく、180～550が特に好ましい。PVAの重合度が100未満の場合には、PVAを工業的に製造するのが困難であり、また、もし仮に、重合度が100未満のPVAを製造することができたとしても、インキまたは塗料用バインダーとしての機能が十分に発揮されない。PVAの重合度が700を超える場合には、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキまたは塗料を得るのが困難になることがある。

【0024】

ビニルアセタール系重合体を熱現像性感光材料に用いる場合には、PVAの重合度は100～1700の範囲内にあるのが好ましく、130～1500がより好ましく、200～1000が特に好ましい。PVAの重合度が100未満の場合には、PVAを工業的に製造するのが困難であり、また、もし仮に、重合度が100未満のPVAを製造することができたとしても、目的とする性能を発揮する熱現像性感光材料を製造することはできない。PVAの重合度が1700を超える場合には、熱現像性感光材料の製造に用いられる有機銀塩の分散性が低下し、さらに塗工液の粘度が高くなり過ぎるため、塗工性が低下する場合がある。

【0025】

本発明において、PVAの重合度とは粘度平均重合度を意味し、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAをけん化度が99.5モル%以上になるまでけん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{1/0.62}$$

【0026】

本発明においてビニルアセタール系重合体の製造に用いられるPVAは、けん化度が80.0～99.9モル%の範囲内にあることを要する。PVAのけん化度が80.0モル%に満たない場合には、PVAの水溶性が低下し、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になり、PVAのけん化度が99.99モル%を超える場合には、PVAを製造するのが困難になる。

【0027】

ビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いる場合には、PVAのけん化度は85～99.99モル%の範囲内にあるのが好ましく、90～99.5モル%がさらに好ましく、92～99.2モル%が特に好ましい。PVAのけん化度が85モル%未満の場合には、ビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下し、あるいは合わせガラス端部の耐白化性が低下することがある。

【0028】

ビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーに用いる場合には、PVAのけん化度は85～99.99モル%の範囲内にあるのが好ましく、90～99モル%がさらに好ましく、92～98.5モル%が特に好ましい。PVAのけん化度が85モル%未満の場合には、セラミック成形用バインダーを用いることにより得られるセラミックグリーンシートの均質性が悪化することがある。

40

【0029】

ビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーに用いる場合には、PVAのけん化度は80～99.99モル%の範囲内にあるのが好ましく、90～99モル%がさらに好ましく、92～98.5モル%が特に好ましい。PVAのけん化度が80.0モル%に満たない場合には、PVAの水溶性が低下し、ビニルアセタール系重合体を製造するのが困難であり、また、たとえこのようないビニルアセタール系重合体を製造することができたとしても、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキまたは塗料を得るのは困難である。

【0030】

ビニルアセタール系重合体を熱現像性感光材料に用いる場合には、PVAのけん化度は

50

80～99.99モル%の範囲内にあるのが好ましく、85～99.5モル%がさらに好ましく、88～99モル%が特に好ましい。PVAのけん化度が80モル%未満の場合には、PVAの水溶性が低下し、ビニルアセタール系重合体を製造するのが困難であり、また、たとえこのようなビニルアセタール系重合体を製造することができたとしても、現像後の画像安定性および熱安定性が悪化する。

【0031】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAは、 α -オレフィン単位を1～15モル%含有していることが必要である。 α -オレフィン単位が1モル%に満たない場合には、そのようなPVAから得られるビニルアセタール系重合体の耐水性が低下し、あるいはビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下する。 α -オレフィン単位が15モル%を超える場合には、PVAの水溶性が低下し、ビニルアセタール系重合体を製造するのが困難になる。
10

【0032】

ビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いる場合には、PVAにおける α -オレフィン単位の含有量は1～15モル%が好ましく、2～10モル%がより好ましく、3～7モル%が特に好ましい。 α -オレフィン単位の含有量が1モル%に満たない場合には、ビニルアセタール系重合体と合わせガラスとの密着性が低下し、ビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下し、あるいは合わせガラス端部の耐白化性が低下することがある。
20

【0033】

ビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーに用いる場合には、PVAにおける α -オレフィン単位の含有量は、1～15モル%が好ましく、2～10モル%がより好ましく、3～7モル%が特に好ましい。 α -オレフィン単位の含有量が1モル%に満たない場合には、このようなビニルアセタール系重合体からなるセラミック成形用バインダーを用いてセラミックグリーンシートを製造した場合に、シートの表面の状態が悪化し、セラミックグリーンシートの強度が低下することがある。
30

【0034】

ビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーに用いる場合には、 α -オレフィン単位の含有量は1～15モル%が好ましく、1.5～10モル%がより好ましく、2～8モル%が特に好ましい。 α -オレフィン単位の含有量が1モル%に満たない場合には、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキまたは塗料を得るのが困難になることがある。
30

【0035】

ビニルアセタール系重合体を熱現像性感光材料に用いる場合には、 α -オレフィン単位の含有量は1～15モル%が好ましく、1.5～10モル%がより好ましく、2～8モル%が特に好ましい。 α -オレフィン単位の含有量が1モル%に満たない場合には、熱現像性感光材料を製造する際の塗工液の保存安定性、熱現像性感光材料の熱現像性、並びに現像後の画像安定性および加熱安定性が悪化することがある。

【0036】

α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの炭素数10以下の直鎖状 α -オレフィンのほか、イソブテンなどの炭素数10以下の分岐状 α -オレフィンなどに基づく単位が挙げられる。これらの中でも、炭素数4以下の α -オレフィンに基づく単位が好ましく、特にエチレンに基づく単位が好ましい。
40

【0037】

PVAに含まれる α -オレフィン単位の量は、以下の方法により求めることができる。
(1) PVAの前駆体である α -オレフィン単位を含有するポリビニルエステルをn-ヘキサン／アセトンで再沈精製を3回以上十分に行った後、80℃の温度で減圧下に3日間乾燥を行うことにより、分析用の試料を作成する。例えば、PVA中に含まれる α -オレフィン単位の種類がエチレンの場合には、分析用の試料をDMSO-d₆に溶解して80
50

℃でプロトンNMRを測定し、ビニルエステルの主鎖メチレンに由来するピーク（4.7～5.2ppm）とエチレンおよびビニルエステルの主鎖メチレンに由来するピーク（0.8～1.6ppm）からエチレンの含有量を算出する。

【0038】

(2) PVAをピリジン／無水酢酸中で加熱することにより、PVA中のヒドロキシ基をアセチル化し、水／アセトンによる再沈精製を十分行い、80℃の温度で減圧下に3日間乾燥を行うことにより、分析用の試料を作成する。分析用の試料から α -オレフィン単位の量を求める方法は、上記(1)と同様である。

【0039】

(3) ビニルアセタール系重合体をアルコール溶媒中で塩酸ヒドロキシアミンと反応させ¹⁰、得られた反応物を水／アルコールで十分に再沈精製してPVAとし、PVAをピリジン／無水酢酸中で加熱することにより、PVA中のヒドロキシ基をアセチル化し、水／アセトンによる再沈精製を十分行い、80℃の温度で減圧下に3日間乾燥を行うことにより、分析用の試料を作成する。分析用の試料から α -オレフィン単位の量を求める方法は、上記(1)と同様である。

【0040】

本発明において、PVAは1～3モル%の1,2-グリコール結合を含有していることが必要である。1,2-グリコール結合の含有量が1モル%に満たない場合には、そのようなPVAから得られるビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下し、1,2-グリコール結合の含有量が3モル%を超える場合にも、ビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下する。²⁰

【0041】

ビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いる場合、1,2-グリコール結合の含有量が1モル%に満たないと、ビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下し、あるいは合わせガラス用中間膜と合わせガラスとの密着性が低下する。1,2-グリコール結合の含有量が3モル%を超えると、ビニルアセタール系重合体の耐水性が低下し、あるいはビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下する。

【0042】

ビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーに用いる場合、1,2-グリコール結合の含有量が1モル%に満たないと、セラミックグリーンシートの表面の状態が³⁰悪化し、あるいはセラミックグリーンシートの強度が低下する。1,2-グリコール結合の含有量が3モル%を超える場合にも、セラミックグリーンシートの表面の状態が悪化し、あるいはグリーンシートの強度が低下する。

【0043】

ビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーに用いる場合、1,2-グリコール含有量が1モル%に満たないと、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキまたは塗料を得るのは困難である。1,2-グリコール結合の含有量が3モル%を超える場合にも、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキまたは塗料を得るのは困難である。

【0044】

ビニルアセタール系重合体を熱現像性感光材料に用いる場合、1,2-グリコール結合の含有量が1モル%に満たないと、塗工液の保存安定性が悪化し、1,2-グリコール結合の含有量が3モル%を超える場合には、現像後の画像安定性が低下する。⁴⁰

【0045】

1,2-グリコール結合の含有量の調整方法としては、酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体とその他の单量体とを共重合してビニルエステル系重合体を製造する際に重合温度を調整したり、ビニルエステル系单量体とビニレンカーボネートなどの他の单量体とを共重合する方法などが挙げられる。

【0046】

本発明において、PVAが下記式(1)を満たしている場合には、このようなPVAを⁵⁰

用いることにより得られるビニルアセタール系重合体は耐水性がより向上し、また可塑剤との相溶性がより良好なものとなる。式(1)を満たすPVAを用いることにより得られるビニルアセタール系重合体を、合わせガラス用中間膜、セラミック成形用バインダー、インキまたは塗料用バインダー、および熱現像性感光材料などの用途に用いた場合に、より顕著な効果がもたらされる。

$$-0.012 \times F_n + 1.24 \leq \text{含有量(モル\%)} \leq -0.022 \times F_n + 2.23 \quad \dots (1)$$

(上記式中、含有量(モル%)は1,2-グリコール結合の含有量を表し、F_nはα-オレフィン単位の含有量(モル%)を表す。)

【0047】

本発明において、PVAの1,2-グリコール結合の含有量はNMRのピークから求めることができる。すなわち、PVAをけん化度が99.9モル%以上になるまでけん化し、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90℃の温度で減圧下に2日間乾燥を行うことにより、分析用の試料を作成する。分析用の試料をDMSO-D₆に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた後、500MHzのプロトンNMR(JEOL GX-500)を用いて80℃で測定する。ビニルアルコール単位のメチンに由来するピーク(3.2~4.0ppm; 積分値A)と、1,2-グリコール結合の1つのメチンに由来するピーク(3.25ppm; 積分値B)から、次式にしたがって1,2-グリコール結合の含有量を算出する。

$$1,2\text{-グリコール結合含有量(モル\%)} = B \times (100 - E_t) / 100A \quad 20$$

(上記式中、E_tはエチレン変性量(モル%)を表す。)

【0048】

PVAの1,2-グリコール結合の含有量は、ビニルアセタール系重合体から求めることもできる。この場合には、ビニルアセタール系重合体をアルコール溶媒中で塩酸ヒドロキシアミンと反応させ、得られた反応物を水/アルコールで十分に再沈精製してPVAとし、それ以降の操作は上記と同様にして分析用の試料を作成する。

【0049】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられるPVAは、カルボン酸およびラクトン環を0.02~5モル%含有していることが好ましい。ここでカルボン酸はそのアルカリ金属塩を包含し、アルカリ金属としてはカリウム、ナトリウムなどが挙げられる。

【0050】

PVAに含まれるカルボン酸およびラクトン環の量が0.02モル%未満の場合には、ビニルアセタール系重合体を、例えば、インキおよび塗料用バインダーに用いると、低溶液粘度でかつ高固体分比率(高顔料含有率)のインキおよび塗料を得るのが困難になることがある。PVAに含まれるカルボン酸およびラクトン環の量が5モル%を超えると、インキおよび塗料の固体分比率(顔料含有率)を高くした場合に、溶液粘度を低下させる効果が十分得られなかったり、インキおよび塗料の耐久性が悪化することがある。ビニルアセタール系重合体をインキおよび塗料用バインダーに用いる場合の、PVAに含まれるカルボン酸およびラクトン環の量は、0.022~4モル%であることがより好ましく、0.024~3モル%であることがさらに好ましく、0.025~2モル%であることが特に好ましい。

【0051】

本発明において、PVAが下記式(2)を満たしている場合には、このようなPVAを用いることにより得られるビニルアセタール系重合体は耐水性がより一層向上し、また可塑剤との相溶性がより一層良好なものとなる。式(2)を満たすPVAを用いることにより得られるビニルアセタール系重合体を、合わせガラス用中間膜、セラミック成形用バインダー、インキまたは塗料用バインダー、および熱現像性感光材料などの用途に用いた場合に、より一層顕著な効果がもたらされる。

$$-1.95 \times 10^{-5} \times P + 0.045 \leq \text{含有量(モル\%)} \leq -1.38 \times$$

10

20

30

40

50

$$10^{-4} \times P + 0.91 \dots \quad (2)$$

(上記式中、含有量(モル%)はカルボン酸及びラクトン環の含有量を表し、Pはビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。)

【0052】

カルボン酸およびラクトン環を有するPVAの製造法としては、(i) 酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体とカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する单量体とを共重合して得られたビニルエステル系重合体を、アルコールまたはジメチルスルホキシドなどの溶液中でけん化する方法、(ii) メルカブト酢酸、3-メルカブトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物の存在下で、ビニルエステル系单量体を重合し、得られたビニルエステル系重合体をけん化する方法、(iii) 酢酸ビニルなどのビニルエステル系单量体を重合する際に、ビニルエステル系单量体およびビニルエステル系重合体のアルキル基への連鎖移動反応を起こし、高分岐ビニルエステル系重合体を得た後にそれをけん化する方法、(iv) エポキシ基を有する单量体とビニルエステル系单量体との共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させた後、けん化する方法、(v) PVAとカルボキシル基を有するアルデヒド類とのアセタール化反応を行う方法などが挙げられる。

10

【0053】

ビニルエステル系单量体としては、辛酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレイン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリノン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でも PVAを得る観点からは酢酸ビニルが好ましい。

20

【0054】

また、カルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する单量体としては、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する单量体；アクリル酸またはその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロピル、アクリル酸i-ブロピルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸i-ブロピルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド誘導体が挙げられる。

30

【0055】

PVAに含まれるカルボン酸およびラクトン環の量は、プロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、PVAをけん化度が99.95モル%以上になるまでけん化し、十分にメタノール洗浄を行い、90℃の温度で減圧下に2日間乾燥を行うことにより、分析用の試料を作成する。PVAに含まれるカルボン酸およびラクトン環の量は、PVAの製造法(i)～(v)に応じて、以下の方法にしたがって求めることができる。

【0056】

(i)の場合

分析用の試料をDMSO-d₆に溶解し、プロトンNMRを用いて60℃で測定する。40 アクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体などの单量体は、主鎖メチンに由来するピーク(2.0 ppm)から、またメタクリル酸、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド、メタクリルアミド誘導体などの单量体は、主鎖に直結するメチル基に由来するピーク(0.6～1.1 ppm)から、常法により含有量を算出する。フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する单量体は、分析用の試料をDMSO-d₆に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた後、プロトンNMRを用いて60℃で測定する。ラクトン環のメチンピーク(4.6～5.2 ppm)から、常法により含有量を算出する。

【0057】

(ii) および (iv) の場合

50

硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク (2. 8 ppm) から、含有量を算出する。

(iii) の場合

分析用の試料をメタノール-d₄/D₂O = 2/8 に溶解し、プロトンNMRを用いて80°Cで測定する。末端のカルボン酸もしくはそのアルカリ金属塩のメチレン(下記の構造式1および構造式2)に由来するピーク (2. 2 ppm; 積分値A、2. 3 ppm; 積分値B)、末端のラクトン環のメチレン(下記の構造式3)に由来するピーク (2. 6 ppm; 積分値C)、ビニルアルコール単位のメチンに由来するピーク (3. 5~4. 15 ppm; 積分値D) から、下記式を用いて含有量を算出する。

【0058】

10

カルボン酸およびラクトン環の含有量(モル%)

$$= 50 \times (A + B + C) \times (100 - F_n) / (100 \times D)$$

(上記式中、F_nはα-オレフィンの変性量(モル%)を表す。)

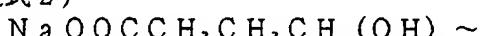
【0059】

(構造式1)



【0060】

(構造式2)

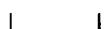
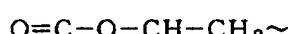


【0061】

20

(構造式3)

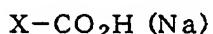
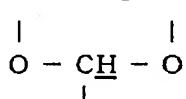
【化1】



【0062】

30

(構造式4)



(式中、Xは単結合を表すか、または炭素数1~10のアルキル残基を表す。)

40

【0063】

本発明において用いられるPVAは、発明の効果を損なわない範囲であれば、ビニルアルコール単位、α-オレフィン単位、ビニルエステル単位および前述のカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する単量体単位以外の単量体単位を含有していてよい。このような単量体単位としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1, 3-ブロパンジオールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテルなどのヒドロキシ

50

基含有のビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類；酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する単量体などの各種単量体に由来する単量体単位が挙げられる。これらの単量体単位の含有量は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。
10

【0064】

本発明において用いられるPVAは、前述のカルボン酸を有するメルカプタンを除く2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタンなどのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とエチレンとを共重合し、得られたビニルエステル系共重合体をけん化することによっても得ることができ、この場合には末端が変性されたPVAが得られる。
20

【0065】

ビニルエステル系単量体と α -オレフィン単量体との共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合を行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒中で重合を行う溶液重合法が通常採用される。溶液重合法を採用して重合を行う際に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤、および過酸化ベンゾイル、n-ブロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃～150℃の範囲が適当であり、30℃～120℃が好ましく、40℃～80℃がさらに好ましい。
30

【0066】

α -オレフィンとビニルエステル系単量体とを共重合させることによって得られるビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法にしたがって、アルコールまたはジメチルスルホキシド溶液中でけん化される。

【0067】

ビニルエステル系重合体をけん化するに際し、触媒として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質が用いられる。アルカリ性物質はビニルエステル単位に対するモル比で0.004～0.5の量で用いられるのが好ましく、0.005～0.05が特に好ましい。アルカリ性物質はけん化反応の初期に一括して添加してもよいし、あるいはけん化反応の途中で追加して添加してもよい。
40

【0068】

ビニルエステル系重合体のけん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、メタノールを用いるにあたり含水率を0.001～1重量%に調整するのが好ましく、0.003～0.9重量%がより好ましく、0.005～0.8重量%が特に好ましい。

【0069】

ビニルエステル系重合体をけん化する際に、ビニルエステル系重合体の濃度を10～70重量%にするのが好ましく、20～65重量%がより好ましい。けん化反応の温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。けん化反応の時間は、5分間～10時間が好ましく、10分間～5時間がより好ましい。ビニルエステル系重合体のけん化を行う方法としては、バッチ法や連続法など公知の方法が適用可能である

【0070】

ビニルエステル系重合体をけん化することにより得られたPVAは、次いで洗浄に付される。使用可能な洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、ヘキサン、水などが挙げられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水を単独でまたは混合液として用いるのが好ましい。

10

【0071】

洗浄液は、PVA100重量部に対して通常2～10000重量部の量で用いられるのが好ましく、3～3000重量部がより好ましい。洗浄時の温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。洗浄の時間は、20分間～10時間が好ましく、1時間～6時間がより好ましい。PVAを洗浄する方法としては、バッチ法や向流洗浄法など公知の方法が適用可能である。

【0072】

上記の方法により製造された洗浄後のPVAは、公知の方法にしたがって、酸性条件下含水溶媒中でアセタール化され、ビニルアセタール系重合体が得られる。本発明において用いられるビニルアセタール系重合体はアセタール化度が45～80モル%であり、50～80モル%が好ましく、60～80モル%が特に好ましい。

20

【0073】

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が45モル%に満たない場合には、PVAをアセタールした際に得られる粉末状の反応生成物の回収が困難になったり、得られるビニルアセタール系重合体の耐水性が低下し、あるいはビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下する。

【0074】

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が45モル%に満たないと、ビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いた場合に、高湿度下で合わせガラス端部の耐白化性が低下し、セラミック成形用バインダーに用いた場合に、セラミックグリーンシートの表面の状態が悪化したり、あるいはセラミックグリーンシートの強度が悪化する。

30

【0075】

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が45モル%に満たないと、ビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーに用いた場合に、低溶液粘度でかつ高固形分比率(高顔料含有率)のインキおよび塗料を得るのが困難になることがあり、この場合、印刷または塗装により形成された塗膜の耐久性に問題が生じることがある。

【0076】

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が45モル%に満たないと、ビニルアセタール系重合体を熱現像性感光材料に用いた場合に、塗工液の保存安定性、現像時の感度、現像後の画像安定性がいずれも悪化する。

40

【0077】

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が80モル%を超えると、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になったり、ビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性が低下したり、あるいはビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いた場合に、高湿度下で合わせガラス端部の耐白化性が低下し、セラミック成形用バインダーに用いた場合に、セラミックグリーンシートの表面の状態が悪化する。

【0078】

PVAをアセタール化する方法としては、例えば、a) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却した後、所定量のアルデヒドを加えて-10～30℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にし

50

てアセタール化反応を開始する方法、b) 該PVAを水に加熱溶解して5～30%濃度の水溶液を調製し、これを5～50℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液のpHを1以下にした後-10～30℃まで冷却し、所定量のアルデヒドを加えてアセタール化反応を開始する方法などが挙げられる。

【0079】

アセタール化反応に要する時間は通常1～10時間程度であり、反応は攪拌下に行うことが好ましい。また、上述した方法でアセタール反応を行った場合に、ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が上昇しない場合には、50～80℃程度の高い温度で反応を継続してもよい。

【0080】

アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を濾過し、アルカリ水溶液で中和した後、水洗、乾燥することにより、目的とするビニルアセタール系重合体が得られる。

10

【0081】

アセタール化反応に用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。好ましいアルデヒド化合物の例は炭素数4以下のアルキルアルデヒド、およびベンズアルデヒドであり、特にブチルアルデヒドが好ましい。

また、必要に応じて、カルボン酸を含有するアルデヒド化合物を併用してもよい。

【0082】

アセタール化反応の際に使用される酸としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、およびp-トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を中和するのに用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物のほか、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物が挙げられる。

20

【0083】

本発明のビニルアセタール系重合体を合わせガラス用中間膜に用いる場合、ビニルアセタール系重合体に可塑剤が添加される。使用しうる可塑剤としては、トリエチレングリコールージ2-エチルヘキサノエート、オリゴエチレングリコールージ2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールージn-ヘプタノエートなどが挙げられ、その添加量は好ましくは、ビニルアセタール系重合体100重量部に対し20～100重量部、好ましくは30～50重量部である。可塑剤の添加量が20重量部に満たない場合には、合わせガラス用中間膜を製造する際に中間膜が硬くなり過ぎて、裁断性が低下することがあり、100重量部を超える場合には、可塑剤がブリードアウトしやすくなる。

30

【0084】

合わせガラス用中間膜と合わせガラスとの接着力を調整する目的で、ビニルアセタール系重合体に対して、従来公知の炭素数2～10のカルボン酸金属塩を添加してもよい。金属塩としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属が挙げられる。ビニルアセタール系重合体に対する炭素数2～10のカルボン酸金属塩の添加量は、1～200ppmが好ましく、10～150ppmがさらに好ましい。

40

【0085】

ビニルアセタール系重合体には、必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、界面活性剤、着色剤などの一般的に公知の添加剤を添加してもよい。

【0086】

ビニルアセタール系重合体から合わせガラス用中間膜を製造するには、ビニルアセタール系重合体に、可塑剤およびその他の添加剤を所定量配合して均一に混練し、押出法、カレンダー法、プレス法、キャスティング法、インフレーション法などの成形方法を用いて、シート状に製膜する方法が挙げられる。

50

【0087】

合わせガラス用中間膜の厚みは、通常0.3~1.6mmであり、合わせガラス用中間膜は単層で用いても、あるいは2枚以上を積層して用いてよい。

【0088】

ビニルアセタール系重合体から製造された合わせガラス用中間膜を用いて、合わせガラスを製造する方法は、特に限定されない。その方法として、例えば、2枚の透明なガラス板の間に合わせガラス用中間膜を挟んでゴムバックに入れ、減圧吸引しながら約70~110℃の温度で予備的に接着し、次いで、オートクレーブを用いて約120~150℃の温度で、約1~1.5MPaの圧力下で本接着を行うことにより、合わせガラスを得ることができる。10

【0089】

合わせガラスに用いることができるガラス板は特に制限されず、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、線入り板ガラス、熱線吸収板ガラス、着色された板ガラスなどの無機透明ガラス板、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板などの有機透明ガラス板などが挙げられる。

【0090】

本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用い、セラミック粉体を成形する際には通常有機溶剤が用いられ、また、その際に可塑剤を併用してもよい。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブロパノール、ブタノール等のアルコール類；メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系炭化水素類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。20

【0091】

また、可塑剤の例として、トリエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールージー2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールージーn-ヘプタノエート、テトラエチレングリコールージーn-ヘプタノエート等のトリまたはテトラエチレングリコールのカルボン酸ジエステル類；ジオクチルアジペート、ジブチルアジペート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のジカルボン酸のジエステル類などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。30

【0092】

セラミック粉末としては、セラミックの製造に使用される金属または非金属の酸化物もしくは非酸化物の粉末が挙げられる。その具体例として、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Ga、In、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体例を結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。これらのセラミック粉末は、単独で用いても、あるいは2種類以上の混合物として用いてよい。40

【0093】

本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用いて、セラミック粉体を成形するのに好適な成形方法は、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体を主成分とするスラリーをプレードコーティングなどを用いてキャリアーフィルム上に塗布し、乾燥した後、キャリアーフィルムから離型することでセラミックグ50

リーンシートを得る、いわゆるシート成形法である。この成形方法において、キャリアーフィルム上に塗布されるスラリーには、有機溶剤、セラミック粉体、およびビニルアセタール系重合体のほかに、必要に応じて、解膠剤、可塑剤、滑剤などが添加されていてよい。

【0094】

ビニルアセタール系重合体の使用量は、セラミックグリーンシートの使用目的によって異なるためこれを一概に規定することはできないが、セラミック粉体100重量部に対して通常3～20重量部、好ましくは5～15重量部である。

【0095】

上記した成形方法を採用してセラミック粉体を成形する場合には、セラミック粉末がスラリー中でよく分散している必要がある。スラリー中でセラミック粉末を分散させる方法について特に制限はなく、ビーズミル、ポールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、サンドミルなどの媒体型分散機を用いる方法、固練り法、三本ロールを用いる方法など、種々の方法を用いることができる。なお、その際に分散剤として、カルボン酸基、マレイン酸基、スルホン酸基、リン酸基等を分子内に有するアニオン系分散剤を併用してもよく、とくに金属イオンを含有しないアニオン系分散剤の使用が好ましい。¹⁰

【0096】

セラミックグリーンシートの厚みは、その使用目的によって異なるため、一概に規定することができないが、通常1～300μmの範囲である。また、キャリアーフィルム上に形成された塗膜を乾燥する際の乾燥温度は、セラミックグリーンシートの厚みなどによって異なるためこれを一概に規定することはできないが、概ね60～200℃の範囲である。²⁰

【0097】

本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用い、セラミック粉体を成形することにより得られるセラミックグリーンシートは、各種電子部品、とりわけセラミックグリーンシート上に電極を形成し、積み重ねて圧着した後、電極とセラミックとを同時に焼成するという工程で作製されるチップタイプの積層型コンデンサー、およびICチップの回路基板などに好適に使用することができる。

【0098】

本発明のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いる場合³⁰、インキまたは塗料におけるビニルアセタール系重合体の含有量は、好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%である。インキおよび塗料は、例えば、5～25重量%の顔料、および5～25重量%のビニルアセタール系重合体のほか、溶媒を含んでいてよい。

【0099】

インキまたは塗料に含まれる顔料としては、従来から公知のあらゆる有機または無機顔料が適している。また、用いられる溶媒としては、エチルアルコールなどのアルコール類や酢酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0100】

本発明のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーは、エクステンダー樹脂、助剤などと組み合わせて使用することができる。また、本発明のビニルアセタール系重合体は、単にインキの添加剤として使用することもできる。⁴⁰

【0101】

本発明のインキまたは塗料用バインダーを用いた場合には、該インキまたは塗料用バインダーを含む溶液に1種または2種以上の顔料を添加し、得られた顔料ペーストを混練した後の溶液の粘度が、使用したビニルアセタール系重合体の粘度から予測される溶液の粘度よりも低く、従来公知のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合と比較して、溶液の粘度が著しく低下するという効果がもたらされる。このことは、インキまたは塗料の粘度を調整する際に使用されるワニスまたは溶媒の量を低減できるということと、顔料の含有量を増加させることができるということを意味してい⁵⁰

る。その結果、本発明のインキまたは塗料用バインダーを用いることにより、最適の粘度のままで着色の程度を高くしたり、あるいは着色の程度を変えずに粘度をより低くするという、インキまたは塗料に必要とされていた要求性能を満たすことができる。

【0102】

本発明のビニルアセタール系重合体からなる熱現像性感光材料は、ビニルアセタール系重合体、有機銀塩および／または感光性ハロゲン化銀、還元剤および溶媒からなる塗工液を支持体上に塗布し、場合によりイソシアネート基を含有する化合物を用いて架橋することにより製造される。

【0103】

有機銀塩の使用量は、ビニルアセタール系重合体10重量部に対して1～500重量部が好ましく、2～50重量部がさらに好ましい。また、有機銀塩は、粒子径が0.01～10μmのものが好ましく、0.1～5μmのものがより好ましい。有機銀塩としては、光に対して比較的安定な無色または白色の銀塩であり、感光したハロゲン化銀の存在下80℃以上の温度範囲において、還元剤により還元され、金属銀になるものであれば特に制限されない。このような有機銀塩の例としては、3-メルカブト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカブト-5-アミノチアゾール、1-フェニル-5-メルカブトテトラチアゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、メルカブトオキサジアゾール、メルカブトトリアジンなどのメルカブタン類の銀塩；チオアミド、チオピリジン、S-2-アミノフェニルチオ硫酸などのチオ化合物の銀塩；脂肪族カルボン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、フロイン酸、リノール酸、オレイン酸、ヒドロキシステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、酢酸、酪酸、樟脳酸、ジチオ酢酸などのジチオカルボン酸、チオグリコール酸、芳香族カルボン酸、チオンカルボン酸、チオエーテル基を有する脂肪族カルボン酸などの有機カルボン酸などの銀塩；2-メルカブトベンズイミダゾールなどのイミダゾール類の銀塩、テトラザインデンの銀塩；含銀金属アミナルコール、有機酸銀キレート化合物などが挙げられ、これらの中でも脂肪族カルボン酸類の銀塩が好ましく、特にベヘン酸銀が好適に用いられる。
10

【0104】

感光性ハロゲン化銀の使用量は、有機銀塩100重量部に対して0.0005～0.2重量部が好ましく、0.01～0.2重量部がより好ましい。感光性ハロゲン化銀としては、有機酸銀塩と作用してハロゲン化銀を形成するものであれば特に限定されないが、その反応性の点からヨウ素イオンを含有するものが好ましい。ハロゲン化銀の例としては、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ化銀などが挙げられる。
30

【0105】

有機銀塩と感光性ハロゲン化銀とは併用することができ、この場合、有機銀塩に対して感光性ハロゲン化銀が触媒的に作用してもよい。感光性ハロゲン化銀を有機銀塩に接触させる方法は特に限定されないが、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、または有機銀塩を含むフィルムに、感光性ハロゲン化銀形成成分を作用させて有機銀塩の一部をハロゲン化銀にする方法が挙げられる。

【0106】

還元剤の使用量は、有機銀塩100重量部に対して0.0001～3重量部が好ましく、0.01～1重量部がより好ましい。還元剤としては特に限定されないが、使用する有機銀塩の種類に応じて適宜選択される。還元剤の例としては、置換フェノール類、ビスフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、ポリヒドロキシベンゼン類、ジまたはポリヒドロキシナフトール類、ジまたはポリヒドロキシナフタレン類、ハイドロキノン類、ハイドロキノンモノエーテル類、アスコルビン酸またはその誘導体、還元性糖類、芳香族アミノ化合物、ヒドロキシアミン類、ヒドラジン類、フェニドン類、ヒンダードフェノール類などが挙げられる。これらの中でも、光分解性または熱分解性の還元剤が好ましく、ヒンダードフェノール類が好適である。また、光分解性の還元剤と光分解促進剤とを併用したり、あるいは有機銀塩と還元剤との反応を阻害するために被覆剤を併用してもよい。
40
50

【0107】

熱現像性感光材料を製造する際の塗工液を調製するのに用いられる溶媒としては、本発明のビニルアセタール系重合体を溶解するものであれば、特に制限なく用いることができる。溶媒の例としては、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類が挙げられる。溶媒に含まれる水分量は、できるだけ少ない方がよい。

【0108】

ビニルアセタール系重合体、有機銀塩および／または感光性ハロゲン化銀、還元剤および溶媒から塗工液を調製するには、例えば、これらの成分をボールミルなどを用いて12時間以上分散させた後、これに還元剤を加えて、さらに数時間程度分散させる方法が挙げられる。

【0109】

得られた塗工液を支持体上に塗布する方法としては、従来公知の塗工方法が採用される。例えば、ワイヤーバーを用いる方法、ブレードコーダーを用いる方法などが挙げられる。塗工液の塗布量は、塗膜中の銀の分散量として0.1～5 g/m²が好ましく、0.3～3 g/m²がより好ましい。塗工液の塗布量が0.1 g/m²未満の場合、現像後の画像の濃度が低下することがあり、5 g/m²を超えて現像後の画像の濃度は向上しない。

【0110】

塗工液を塗布する支持体について特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類；ポリカーボネートなどのカーボネット類；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン類；セルローストリニアセテート、セルロースジアセテートなどのセルロース類；ポリビニルアセタールなどのアセタール類；ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレンなどのハロゲン含有ポリマーなどの樹脂製フィルム、アルミニウムなどの金属板、ガラス、紙などが挙げられる。

20

【0111】

熱現像性感光材料には、他の添加剤として、色調剤が添加されていてもよい。黒色画像を形成させるためには、黒色色調剤が添加され、カラー画像を形成させるためには、カラーカラー、ロイコ染料などが添加される。熱現像性感光材料には、さらに必要に応じて30、光増感剤が添加されていてもよい。

【0112】

本発明のビニルアセタール系重合体は、その特長を生かして、合わせガラス用中間膜、セラミック成形用バインダー、インキまたは塗料用バインダー、熱現像性感光材料などの用途のほかに、ラッカーに含まれる成分として用いることができ、あるいは尿素系樹脂、メラミン系樹脂およびエポキシ系樹脂などとの架橋反応に好適に用いることができる。

【0113】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は特に断らない限り重量基準を意味する。

40

【0114】

[PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限りJIS-K6726に記載の方法にしたがって行った。

PVAに含まれるα-オレフィン単量体の量、カルボン酸およびラクトン環の含有量、並びに1,2-グリコール結合の含有量は、前述した方法にしたがって、500MHzのプロトンNMR測定装置（JEOL GX-500）を用いて求めた。

【0115】

[ビニルアセタール系重合体の分析方法]

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度は、DMSO-d₆に溶解したサンプルを500MHzのプロトンNMR測定装置（JEOL GX-500）を用いて求めた。

【0116】

合成例

(PVAの合成)

搅拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤の添加口およびディレー溶液の添加口を備えた25.0 Lの加圧反応槽に酢酸ビニル124.4 kg、メタノール25.5 kgを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素ガスによるバーリングを行い、系中を窒素置換した。次いで、反応槽の圧力が0.48 MPaとなるようにエチレンを導入した。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)をメタノールに溶解して濃度2.8 g/Lの溶液を調製し、これに窒素ガスによるバーリングを行つて窒素置換した。上記反応槽の内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液90 mlを注入し、重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を280 ml/hで連続的に添加して重合を実施した。4時間経過後、重合率が40%となつたところで、反応槽を冷却して重合を停止した。なお、重合時に反応槽の圧力が徐々に低下するように操作し、重合が終了した時点では反応槽の圧力は0.44 MPaまで低下した。重合を停止した後、反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバーリングして脱エチレンを完全に行つた。次いで、重合後の反応液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系重合体を40%含有するメタノール溶液を得た。¹⁰

ビニルエステル系重合体を40%含有するメタノール溶液を用い、これに適当量のメタノール、水酸化ナトリウム10重量%を含有するメタノール溶液をこの順番で加え、40℃でけん化反応を開始した。なお、けん化反応開始時のビニルエステル系重合体の固形分濃度は30重量%であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加は搅拌下に行われ、水酸化ナトリウムの添加量はビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対するモル比で0.02であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加を開始して約2分後に得られたゲル化物を粉碎器にて粉碎し、40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、白色のPVA固体を濾別した。得られたPVA固体に5倍量のメタノールを加え、室温で3時間放置するという操作でPVA固体を洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心法により脱液したPVAを乾燥機に入れ、70℃で1日間放置して乾燥を行つた。このようにして(PVA-1a)を得た。²⁰

反応条件を表1～表6に示す内容に変更した以外はPVA-1aと同様にして、各種のPVA(PVA-2a～PVA-30a及びPVA-1b～PVA-24b)を合成した。各PVAについてその分析値を表7～表12に示す。

【0117】

【表1】

PVA	V/Ac (kg)	MeOH (kg)	α -オレフィン (kg)	初期ゲージ 圧力 (MPa)	最終ゲージ 圧力 (MPa)	α -オレフィン以外の共重合モル比		開始時 総添加量 (g)	開始時 総添加量 (ml)	開始時 温度 (°C)	重合時間 (h)	重合率 (%)	ビニルエチテ ル系重合 率(%)	NaOH モル比	
						モルマーの 種類 ¹⁾	初期吐込み (g)								
PVA-1a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	なし	—	AMV	1210	60	4	40	30	0.02	
PVA-2a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	なし	—	AMV	1210	60	4	40	30	0.012	
PVA-3a	130.5	19.5	イチジン	0.39	0.37	なし	—	AMV	630	60	4	40	30	0.02	
PVA-4a	130.5	19.5	イチジン	0.39	0.37	なし	—	AMV	630	60	4	40	30	0.01	
PVA-5a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	IA	52.9	753	AMV	1460	60	4	40	30	0.05
PVA-6a	94.8	44.9	イチジン	0.32	0.3	なし	—	AMV	490	40	3	20	30	0.02	
PVA-7a	127.5	22.5	アゼンジン	0.3	0.27	なし	—	AMV	630	60	3	20	30	0.02	
PVA-8a	130.8	19.1	イチジン	0.68	0.64	なし	—	AMV	1360	60	4	40	30	0.025	
PVA-9a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	VC	1260	1260	AMV	1550	60	4	40	30	0.02
PVA-10a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	VC	1260	1250	AMV	1550	60	4	40	30	0.01
PVA-11a	124.4	25.5	イチジン	0.48	0.44	MMM	530	2610	AMV	1630	60	4	40	30	0.05

1)IA: イソシアニド、VG: ビニルカーボネート、MMT: マレイン酸モノチルエスチル

2)AMV: 22-アビス(4-トキシ-2,4-ジメチルヘキサノリ)

【0118】

[表2]

PVA	VAc (kg)	MeOH (kg)	α -オフシン (kg)	初期ガージ 圧力 (MPa)	最終ガージ 圧力 (MPa)	α -オルトジン以外の共重合モーパー		開始剤 量 (ml)	開始剤 量 (g)	開始温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ビニル塗合 ル系重合 体温度 (%)	NaOH モル比		
						初期仕込み 種類 ¹⁾	終点仕込み 種類 ¹⁾									
PVA-1b	102	48	なし	—	—	AMV	AMV	810	60	4	40	30	0.02			
PVA-2b	144.1	58.5	エチル	1.50	1.55	なし	なし	—	—	—	—	—	—	0.05		
PVA-3b	124.4	25.5	エチル	0.48	0.44	なし	なし	—	—	AMV	250	60	2	10	30	0.004
PVA-4b	75.3	74.7	エチル	0.14	0.12	MMA	MMA	1210	60	4	40	30	0.02			
PVA-5b	124.4	25.5	エチル	0.48	0.44	VC	VC	1850	10	3	20	30	0.02			
PVA-6b	148	2	エチル	0.83	0.83	なし	なし	1680	60	4	40	30	0.02			
PVA-7b	105	45	なし	—	MMA	456	456	400	60	3	20	25	0.02			
						22-アツヒス(メキシジ-24-シメルハリコニル), NPP, (アブズルバーオキシカーボネート)/MMA/アセトニトリル=1/1		236	AMV	1250	60	4	40	30	0.05	

1) MMA: メタクリル酸モノチルエーテル, VC: ビニルコール, AMV: 22-アツヒス(メキシジ-24-シメルハリコニル)

2) AMV: 22-アツヒス(メキシジ-24-シメルハリコニル), NPP: (アブズルバーオキシカーボネート)/MMA/アセトニトリル=1/1

10

20

30

40

50

(24)

JP 2004-68013 A 2004.3.4

[0 1 1 9]

[表 3]

PVA	VAc	MeOH (kg)	α -オルファン (kg)	初期ゲージ 圧力 (MPa)		最終ゲージ 圧力 (MPa)		α -オルファン以外の共重合モノマー モーラーの 初期投入量 (g)		開始剤 ²⁾		開始剤 総添加量 (ml)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ビニルエステ ル系重合 体濃度 (%)	NaOH モル比
				初期 圧力 (MPa)	最終 圧力 (MPa)	モーラーの 種類 ¹⁾	初期投入量 (g)	終点添加 量 (g)	AMV	AMVN	AMVN						
PVA-12a	99.7	50.2	イチジン	0.23	0.17	なし	—	—	AMV	1490	60	5	50	30	0.02		
PVA-13a	130	20.1	イチジン	0.81	0.6	なし	—	—	AMVN	50	120	3	20	30	0.02		
PVA-14a	61.7	76.3	イチジン	0.09	0.06	なし	—	—	AMV	3490	30	4	30	30	0.02		
PVA-15a	109.8	39.8	イチジン	0.57	0.49	IA	972	1380	AMV	3180	60	5	40	30	0.06		
PVA-16a	71.7	78.3	イチジン	0.3	0.25	なし	—	—	AMV	4460	20	4	30	30	0.02		
PVA-17a	119.3	30.4	アセトジン	0.34	0.32	なし	—	—	AMV	4530	60	4	40	30	0.02		
PVA-18a	109.9	39.8	イチジン	0.57	0.49	なし	—	—	AMV	1100	60	5	40	30	0.02		
PVA-19a	109.9	39.8	イチジン	0.57	0.49	なし	—	—	AMV	1100	60	5	40	30	0.12		

1) IA: イカロ酸

2) AMV: 22-アビス(4-メチル-2-ブチルヒドロニトリル), AMVN: 22-アビス(イソブチロニトリル)

10

20

30

40

50

【0120】

[表4]

PVA	VAc (kg)	MeOH (kg)	α-オレフィン α-オレフィン (kg)	初期ゲージ 圧力 (MPa)	最終ゲージ 圧力 (MPa)	α-オレフィン以外の共重合モル比		開始剤 種類 ¹⁾ (g)	初期 添加量 (g)	開始剤 添加量 (ml)	開始温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ビニルスチ ル系混合 体濃度 (%)	NaOH モル比
						初期仕込み モル比 ²⁾	終点添加 モル比 ²⁾								
PVA-8b	85.5	64.5	なし	—	—	—	—	AMV	900	60	4	50	30	0.02	
PVA-9b	134	16.5	イチジ	1.5	1.39	なし	—	AMV	1750	60	5	40	30	0.05	
PVA-10b	109.9	39.8	イチジ	0.57	0.49	なし	—	AMV	1100	60	5	40	30	0.005	
PVA-11b	54.9	95.1	イチジ	0.22	0.17	IA	0.34	NPP	2560	0	3	10	30	0.02	
PVA-12b	108.9	39.8	イチジ	0.57	0.49	VC	2106	—	AMV	1450	60	5	40	30	0.02
PVA-13b	87	63	なし	—	—	IA	1202	1700	AMV	1830	60	4	40	30	0.08

1)IA: イタコ酸, VC: ビニコロ-ホキテ

2) AMV: 2,2'-アノビス(4-メチル-2-イソブチル-N,N'-ジメチルアミノ)=1/1

10

20

30

40

50

【0121】

【表5】

PVA	VAc (kg)	MeOH (kg)	α -オキシ カルボン 酸	初期ゲージ 圧力 (MPa)	最終ゲージ 圧力 (MPa)	α -オキシ以外の共重合モル比		開始剤 種類 ¹⁾	初期加量 (g)	開始剤 ²⁾	開始剤 投添量 (ml)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ビニルエステ ル系重合 体積 (%)	NaOH モル比
						モラード 種類 ¹⁾	初期仕込み 量(g)									
PVA-20a	42.2	107.5	イチジン	0.18	0.02	なし	—	AMV	5340	60	5	70	5	55	0.015	
PVA-21a	78.5	71	イチジン	0.33	0.22	なし	—	AMV	1620	60	5	50	5	35	0.015	
PVA-22a	53	95.1	イチジン	0.45	0.13	なし	—	AMV	7280	60	5	70	5	55	0.018	
PVA-23a	28.9	107.8	イチジン	0.08	0.01	VC	84.4	AMV	8310	40	5	70	5	55	0.025	
PVA-24a	41.9	107.5	イチジン	0.41	0.03	なし	—	AMV	15880	60	6	85	60	60	0.03	
PVA-25a	42.2	107.5	イチジン	0.18	0.02	NMM	24.9	200.3	AMV	7400	60	5	70	5	55	0.011
PVA-26a	33.6	116.3	ワヒレジン	0.14	0.08	なし	—	—	AMV	1120	60	4	40	5	55	0.02
PVA-27a	53.3	96.4	イチジン	0.61	0.29	IA	73.7	1645	AMV	7250	60	5	65	5	55	0.09
PVA-28a	53.3	96.4	イチジン	0.61	0.29	IA	154	3398	AMV	8530	60	5	85	5	55	0.16
PVA-29a	42.2	107.5	イチジン	0.18	0.02	VC	448	448	AMV	6140	60	5	70	5	55	0.015
PVA-30a	78.5	71	イチジン	0.33	0.22	VC	832	832	AMV	2050	60	5	50	5	35	0.015

1) VC: ビニルカーボネート, NMM: 2-アミノ-2-メチルエチルアミン, IA: イソシア

2) AMV: 2,2-アビス(4-メチル-2-チオ-2-チルハレエドリル)

10

20

30

40

50

(30)

JP 2004-68013 A 2004.3.4

【0122】

[表 6]

PVA	VAc (kg)	MeOH (kg)	α -オルブイ ン	初期ゲージ 圧力 (MPa)	最終ゲージ 圧力 (MPa)	α -オルブイ ン以外の共重合モル比	モマーの 種類 ¹⁾	初期吐込み (g)	純添加量 (g)	開始剤 ²⁾	開始剤 ²⁾ 総添加量 (ml)	開始温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合率 (%)	ビニル系重 合体濃 度(%)	NaOH モル比
PVA-14b	31.5	118.5	なし	—	—	—	—	—	—	AMV	13600	60	6	75	55	0.013
PVA-15b	67.5	82.5	なし	—	—	—	—	—	—	AMV	10100	60	5	65	35	0.013
PVA-16b	22.5	127.5	なし	—	—	—	—	—	—	AMV	24010	60	7	85	—	—
PVA-17b	42.2	107.5	Iチリ	0.18	0.02	なし	—	—	—	AMV	5340	60	5	70	55	0.006
PVA-18b	63.6	86	Iチリ	1.11	0.64	なし	—	—	—	AMV	8450	60	5	85	—	—
PVA-19b	20.5	129.1	Iチリ	0.05	0.01	なし	—	—	—	AMV	35800	60	8	90	75	0.04
PVA-20b	15	135	なし	—	—	なし	—	—	—	AMV	30870	60	8	90	75	0.04
PVA-21b	155.1	134.5	Iチリ	0.01	0.01	なし	—	—	—	NPP	28970	0	8	70	55	0.015
PVA-22b	42.2	107.5	Iチリ	0.18	0.02	VC	752	752	—	AMV	6850	60	5	70	55	0.015
PVA-23b	32.5	117.8	Iチリ	0.02	0.01	なし	—	—	—	NPP	18850	0	8	60	35	0.15
PVA-24b	78.5	71	Iチリ	0.33	0.22	VC	1398	1398	—	AMV	2630	60	5	50	35	0.015

1) CG リンカーネット
1) ANV: 22-アス(4-カルボン-24-メチル-N,N-ジメチルアミノ)-NPP (カルボン酸アミド)

二十一

【表723】

PVA	α -オルビン イチジン	変性量 (mol%)	重合度	けん化度 (mol%)	1,2-グリコール量 (mol%)	カルボン酸及びラカルボン酸量 (mol%)
PVA-1a	イチジン	5	1520	98.5	1.45	0.041
PVA-2a	イチジン	5	1520	95.6	1.45	0.041
PVA-3a	イチジン	3	1510	98.4	1.7	0.053
PVA-4a	イチジン	3	1510	93.7	1.7	0.53
PVA-5a	イチジン	5	1490	98.6	1.45	1
PVA-6a	イチジン	5	1530	98.3	1.23	0.025
PVA-7a	ブロヒジン	2	1520	98.8	1.49	0.021
PVA-8a	イチジン	7	1550	98.3	1.42	0.043
PVA-9a	イチジン	5	1480	98.7	2.5	0.041
PVA-10a	イチジン	5	1480	92.6	2.5	0.041
PVA-11a	イチジン	5	1470	98.5	1.45	3

10

20

30

40

【0124】

【表8】

PVA	α -オレフィン 含有量 (mol%)	重合度 (mol%)	(ナント化度 (mol%)	1,2-ブリコール量 (mol%)	カルボン酸及びカルボン酸 (mol%)
PVA-1b	なし	0	1550	98.5	1.52
PVA-2b	イチジン	17	1450	98.2	1.26
PVA-3b	イチジン	5	1520	75.2	1.52
PVA-4b	イチジン	5	1560	98.9	0.93
PVA-5b	イチジン	5	1480	98.2	3.2
PVA-6b	イチジン	8	2300	98.5	1.4
PVA-7b	なし	0	1470	98.5	1.52
				3	3

10

20

30

40

【0 1 2 5】

【表9】

PVA	α -イソクイノン イソジン	変性量 (mol%)	重合度	けん化度 (mol%)	1,2-グリコール量 (mol%)	カルボン酸及びテトラシアン酸 (mol%)
PVA-12a	イソジン	3	1010	98.8	1.48	0.053
PVA-13a	イソジン	3	970	98.7	2.24	0.127
PVA-14a	イソジン	3	1050	98.5	1.15	0.041
PVA-15a	イソジン	6.5	690	98.3	1.42	2
PVA-16a	イソジン	6.5	1040	98.4	1.01	0.022
PVA-17a	ブロビレジン	3	1000	98.5	1.48	0.045
PVA-18a	イソジン	6.5	1020	98.5	1.42	0.073
PVA-19a	イソジン	6.5	1020	93.2	1.42	0.073

10

20

30

【0 1 2 6】

【表10】

PVA	α -オレフィン 変性量 (mol%)	重合度 (mol%)	けん化度 (mol%)	1,2-グリコール量 (mol%)	カルボン酸及びカルボン酸 (mol%)
PVA-8a	なし	0	1050	98.6	1.52
PVA-8b	なし	17	980	98	1.26
PVA-10b	17	6.5	1020	75.2	1.42
PVA-11b	17	6.5	1080	98.5	0.82
PVA-12b	17	6.5	970	98.5	3.3
PVA-13b	なし	0	1000	98.5	1.52
				3	

10

20

30

【0127】

【表11】

PVA	α -オルカイン イソジン	変性量 (mol%)	重合度	けん化度 (mol%)	1,2-グリコール量 (mol%)	カルボン酸及びカルボン 酸塩基量 (mol%)
PVA-20a	イソジン	5	200	96	1.45	0.07
PVA-21a	イソジン	5	550	97.3	1.45	0.05
PVA-22a	イソジン	9	200	96.5	1.39	0.04
PVA-23a	イソジン	5	200	99.5	1.45	0.005
PVA-24a	イソジン	10	130	99.1	1.37	0.1
PVA-25a	イソジン	5	200	91.5	1.45	0.5
PVA-26a	ブロモジン	3	200	97.2	1.48	0.03
PVA-27a	イソジン	12	200	97.3	1.34	3
PVA-28a	イソジン	12	200	96.5	1.34	6
PVA-29a	イソジン	5	200	96	2.5	0.07
PVA-30a	イソジン	5	550	97.3	2.5	0.05

10

20

30

【0128】

【表12】

PVA	α -オフイン 変性量 (mol%)	重合度 (mol%)	イソル化度 (mol%)	1,2-グリコール量 (mol%)	カルボン酸及びカルボン酸塩 (mol%)
PVA-14b	なし	0	200	96	1.52 0.1
PVA-15b	なし	0	550	97.5	1.52 0.08
PVA-16b	なし	0	130	98.1	1.52 0.12
PVA-17b	イチジン	5	200	75	1.45 0.07
PVA-18b	イチジン	20	200	95.8	1.22 0.03
PVA-19b	イチジン	5	70	96.2	1.45 0.2
PVA-20b	イチジン	0	70	95.7	1.52 0.24
PVA-21b	イチジン	5	200	96	0.84 0.03
PVA-22b	イチジン	5	200	96	3.2 0.07
PVA-23b	イチジン	5	550	97.3	0.84 0.03
PVA-24b	イチジン	5	550	97.3	3.2 0.05

10

20

30

40

【0129】

実施例1

(ビニルアセタール系重合体の合成)

480 g のPVA (PVA-1a) を5520 ml の水中に投入し、溶液の温度を搅拌下に90℃まで昇温して溶解させた後、30℃まで冷却し、ブチルアルデヒド271 g を添加して分散させた後14℃まで冷却し、20%濃度の塩酸溶液72 g を添加して反応を開始し、溶液の温度を14℃に保ちつつ20分間で滴下した。塩酸溶液の滴下後、溶液の温度が14℃の状態で40分間反応を行った後、20%濃度の塩酸溶液330 g を30分間で滴下し、その滴下終了後、約0.6℃/分の昇温速度で65℃まで温度を上げ、溶液の温度が65℃の状態を60分間維持した。その後、反応溶液を室温まで冷却し、析出した粒状物を濾別して水で十分に洗浄した。洗浄後の粒状物を中和させるために、該粒状物を0.3%水酸化カリウム溶液に入れ、該溶液を70℃で再び穏やかに加温した。さらに

50

、水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去した後、粒状物を乾燥した。このようにしてビニルアセタール系重合体(VAP-1a)を得た。

反応条件を表13～表18に示す内容に変更した以外はVAP-1aと同様にして、各種のビニルアセタール系重合体(VAP-2a～VAP-37a及びVAP-1b～VAP-30b)を合成した。各ビニルアセタール系重合体についてその分析値を表13～表18に示す。

【0130】

【表13】

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルテヒドの種類	アルテヒド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-1a	PVA-1a	ブチルアルテヒド	271	70.5
VAP-2a	PVA-2a	ブチルアルテヒド	264	72.5
VAP-3a	PVA-3a	ブチルアルテヒド	275	71.2
VAP-4a	PVA-4a	ブチルアルテヒド	254	72.6
VAP-5a	PVA-5a	ブチルアルテヒド	284	73.4
VAP-6a	PVA-6a	ブチルアルテヒド	266	68.9
VAP-7a	PVA-7a	ブチルアルテヒド	273	70.1
VAP-8a	PVA-8a	ブチルアルテヒド	270	69.5
VAP-9a	PVA-9a	ブチルアルテヒド	280	71.5
VAP-10a	PVA-10a	ブチルアルテヒド	252	72.5
VAP-11a	PVA-11a	ブチルアルテヒド	290	75.3
VAP-12a	PVA-1a	プロピオンアルテヒド	246	78.9
VAP-13a	PVA-1a	ブチルアルテヒド	217	56.2
VAP-14a	PVA-1a	ブチルアルテヒド	310	79.1

10

20

【表13】1】

30

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルテヒドの種類	アルテヒド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-1b	PVA-1b	ブチルアルテヒド	271	70.3
VAP-2b	PVA-2b	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
VAP-3b	PVA-3b	ブチルアルテヒド	172	70.9
VAP-4b	PVA-4b	ブチルアルテヒド	277	70.8
VAP-5b	PVA-5b	ブチルアルテヒド	281	72.5
VAP-6b	PVA-6b	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
VAP-7b	PVA-7b	ブチルアルテヒド	271	69.8
VAP-8b	PVA-1a	ブチルアルテヒド	155	40.5
VAP-9b	PVA-1a	ブチルアルテヒド	321	82.5

40

1) PVAが水に完全に溶解しなかったために、ビニルアセタール系重合体が得られず

【0132】

【表15】

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルdehyドの種類	アルdehyド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-15a	PVA-12a	ブチルアルdehyド	285	72.5
VAP-16a	PVA-13a	ブチルアルdehyド	280	71.5
VAP-17a	PVA-14a	ブチルアルdehyド	263	67.8
VAP-18a	PVA-15a	ブチルアルdehyド	255	65.8
VAP-19a	PVA-16a	ブチルアルdehyド	266	68.2
VAP-20a	PVA-17a	ブチルアルdehyド	287	73.6
VAP-21a	PVA-18a	ブチルアルdehyド	271	69.4
VAP-22a	PVA-19a	ブチルアルdehyド	238	67.4
VAP-23a	PVA-18a	ブチルアルdehyド	222	56.2
VAP-24a	PVA-18a	ブチルアルdehyド	312	79.4

10

【表16】

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルdehyドの種類	アルdehyド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-10b	PVA-8b	ブチルアルdehyド	280	71.9
VAP-11b	PVA-9b	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
VAP-12b	PVA-10b	ブチルアルdehyド	170	69.7
VAP-13b	PVA-11b	ブチルアルdehyド	275	70.9
VAP-14b	PVA-12b	ブチルアルdehyド	275	70.5
VAP-15b	PVA-13b	ブチルアルdehyド	275	70.4
VAP-16b	PVA-18a	ブチルアルdehyド	160	40.3
VAP-17b	PVA-18a	ブチルアルdehyド	324	82.4

20

1) PVA が水に完全に溶解しなかったために、ビニルアセタール系重合体を得られず

30

【0134】

【表17】

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルデヒドの種類	アルデヒド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-25a	PVA-20a	ブチルアルデヒド	242	68.5
VAP-26a	PVA-21a	ブチルアルデヒド	254	66.9
VAP-27a	PVA-22a	ブチルアルデヒド	254	67.8
VAP-28a	PVA-23a	ブチルアルデヒド	269	67.8
VAP-29a	PVA-24a	ブチルアルデヒド	247	62.5
VAP-30a	PVA-25a	ブチルアルデヒド	223	65.2
VAP-31a	PVA-26a	ブチルアルデヒド	272	71.5
VAP-32a	PVA-27a	ブチルアルデヒド	239	62.3
VAP-33a	PVA-28a	ブチルアルデヒド	227	60.8
VAP-34a	PVA-29a	ブチルアルデヒド	269	72.5
VAP-35a	PVA-30a	ブチルアルデヒド	288	75.3
VAP-36a	PVA-20a	プロピオンアルデヒド	204	67.3
VAP-37a	PVA-20a	ブチルアルデヒド	216	56.2

10

20

【表18b】

ビニルアセタール系重合体	使用PVA	アルデヒドの種類	アルデヒド使用量(g)	アセタール化度(mol%)
VAP-18b	PVA-14b	ブチルアルデヒド	255	68.9
VAP-19b	PVA-15b	ブチルアルデヒド	259	67.3
VAP-20b	PVA-16b	ブチルアルデヒド	247	63
VAP-21b	PVA-17b	ブチルアルデヒド	167	68.8
VAP-22b	PVA-18b	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
VAP-23b	PVA-19b	ブチルアルデヒド	259	69.8
VAP-24b	PVA-20b	ブチルアルデヒド	257	69.6
VAP-25b	PVA-17b	プロピオンアルデヒド	202	67.5
VAP-26b	PVA-20a	ブチルアルデヒド	155	41.2
VAP-27b	PVA-21b	ブチルアルデヒド	255	68.7
VAP-28b	PVA-22b	ブチルアルデヒド	255	68.4
VAP-29b	PVA-23b	ブチルアルデヒド	265	69.2
VAP-30b	PVA-24b	ブチルアルデヒド	265	67.9

30

1) PVA が水に完全に溶解しなかったために、ビニルアセタール系重合体が得られず。

40

【0136】

ビニルアセタール系重合体(VAP-1a)を230℃、20MPaの条件で5分間プレスすることにより、厚み200μmのフィルムを作成し、以下の測定方法にしたがって平衡含水率および吸水率を測定した。測定結果を表19に示す。

(平衡含水率)

フィルムを20℃、90%RHの雰囲気に2週間放置し、放置前後のフィルムの重量変化から平衡含水率を測定した。なお、平衡含水率は次式より算出した。

平衡含水率(%) = (放置後のフィルムの重量 - 放置前のフィルムの重量) / 放置前のフィルムの重量 × 100
(吸水率)

50

20℃の蒸留水にフィルムを24時間浸漬し、フィルムの表面に付着した水をガーゼで完全に拭き取った後、浸漬前後のフィルムの重量変化から吸水率を測定した。なお、吸水率は次式より算出した。

吸水率(%) = (浸漬後のフィルムの重量 - 浸漬前のフィルムの重量) / 浸漬前のフィルムの重量 × 100

【0137】

ビニルアセタール系重合体(VAP-1a)と可塑剤との相溶性を以下の方法により評価した。評価結果を表19に示す。

(可塑剤との相溶性)

ビニルアセタール系重合体(VAP-1a)100部に対して、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサンエート40部を加えて可塑化し、70℃にて5分間ロール練りを行い、さらに170℃、5MPaの条件でプレスすることにより、厚さ0.6mmの可塑化フィルムを作成した。可塑化フィルムの重量(初期の重量)を予め測定し、そして重量を測定した後の可塑化フィルムを30℃、80%RHの雰囲気に2週間放置し、表面にブリードした可塑剤をガーゼで完全に拭き取った後、五酸化ニリンの存在下にデシケータ内で2週間放置し、重量を測定(試験後の重量)した。試験前後の可塑化フィルムの重量変化率を次式より求め、以下の基準にしたがって可塑剤との相溶性を評価した。

重量変化率(%) = (初期の重量 - 試験後の重量) / 初期の重量 × 100

判断基準:

A: 重量変化率が1%未満

B: 重量変化率が1%以上3%未満

C: 重量変化率が3%以上

20

【0138】

実施例2~14

表13に示すビニルアセタール系重合体(VAP-2a~VAP-14a)について、実施例1と同様にして、平衡含水率および吸水率を測定し、さらにビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性を評価した。測定結果および評価結果を表19に示す。

【0139】

【表19】

30

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	平衡含水率(%)	吸水率(%)	可塑剤の相溶性
実施例 1	VAP-1a	4.0	6.5	A
実施例 2	VAP-2a	3.7	6.1	A
実施例 3	VAP-3a	4.5	6.9	A
実施例 4	VAP-4a	4.2	6.6	A
実施例 5	VAP-5a	4.9	7.2	B
実施例 6	VAP-6a	3.9	6.4	B
実施例 7	VAP-7a	4.3	6.8	B
実施例 8	VAP-8a	3.5	6.0	A
実施例 9	VAP-9a	4.5	7.0	B
実施例 10	VAP-10a	4.2	6.8	B
実施例 11	VAP-11a	4.9	7.3	B
実施例 12	VAP-12a	5.3	7.8	B
実施例 13	VAP-13a	6.0	8.5	B
実施例 14	VAP-14a	3.2	3.3	A

40

【0140】

比較例1~9

50

表14に示すビニルアセタール系重合体（VAP-1b～VAP-9b）について、実施例1と同様にして、平衡含水率および吸水率を測定し、さらにビニルアセタール系重合体と可塑剤との相溶性を評価した。測定結果および評価結果を表20に示す。

【0141】

【表20】

比較例	使用ビニルアセタール系重合体	平衡含水率(%)	吸水率(%)	可塑剤の相溶性
比較例 1	VAP-1b	5.8	10.5	C
比較例 2	VAP-2b	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 3	VAP-3b	5.3	9.7	C
比較例 4	VAP-4b	4.3	7.2	C
比較例 5	VAP-5b	5.1	9.8	C
比較例 6	VAP-6b	- ¹⁾	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 7	VAP-7b	7.3	13.6	C
比較例 8	VAP-8b	15.2	28.5	C
比較例 9	VAP-9b	2.6	2.8	C

1)ビニルアセタール系重合体が得られなかったために、評価できず

10

20

【0142】

表19に示す結果より、本発明に相当するビニルアセタール系重合体は、平衡含水率および吸水率が低く、可塑剤との相溶性が優れていることが分かる。特に、1, 2-グリコール結合の含有量が前記式(1)を満足し、かつカルボン酸およびラクトン環の含有量が前記式(2)を満足するビニルブチラール系重合体（VAP-1a～VAP-4a、VAP-8aおよびVAP-14a）は、平衡含水率および吸水率が低い上に、可塑剤との相溶性が顕著に優れている。

一方、表20に示す結果より、本発明の範囲外であるビニルアセタール系重合体は、特に可塑剤との相溶性が著しく劣っていることが分かる。

【0143】

実施例15（合わせガラスの製造）

実施例1の可塑剤との相溶性の評価に用いた可塑化フィルムの製造において、ビニルアセタール系重合体（VAP-1a）に対して酢酸マグネシウム50ppmを添加した以外は同様にして、厚み0.6mmの可塑化フィルムを得た。得られた可塑化フィルムを2枚のガラス板（厚さ2.5mm、幅300mm、長さ300mm）の間に挟んでゴムパックに入れ、15mmHg減圧下で15分間脱気し、100℃の条件で20分間真空プレスして仮接着を行った後、ゴムパックから取り出し、オートクレーブを用いて130℃、1.5MPaの条件で15分間本接着を実施した。このようにして得られた合わせガラスについて、合わせガラス周縁部の白化の状態を以下の方法により評価し、さらに可塑化フィルムのガラス板に対する接着性をパンメル値で評価した。評価結果を表21に示す。

(合わせガラス周縁部の白化の状態)

合わせガラスを80℃、95%RHの雰囲気に1ヶ月間放置した後、端部からの白化距離を測定した。なお、白化距離は、合わせガラスの端部から連続して白化している部分の距離を白化距離として測定し、以下の基準にしたがって白化の状態を評価した。

A：端部からの白化距離が1mm未満

B：端部からの白化距離が1mm以上5mm未満

C：端部からの白化距離が5mm以上

(パンメル値)

合わせガラスを-18℃の温度で1時間以上放置した後、頭部の重さが1ポンドのハン

50

マーで打って、ガラスの粒子径が6mm以下になるまで粉碎した。割れたガラス片を振り落とし、可塑化フィルムの露出度(%)を、以下の基準にしたがってパンメル値で評価した。パンメル値が大きいほど可塑化フィルムのガラス板に対する接着性が良好であることを示す。

可塑化フィルムの露出度(%) パンメル値

100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

10

【0144】

実施例16～28

表13に示すビニルアセタール系重合体(VAP-2a～VAP-14a)を用いた場合の合わせガラス用中間膜について、実施例15と同様にして、合わせガラス周縁部の白化の状態および可塑化フィルムのガラス板に対する接着性を評価した。評価結果を表21に示す。

20

【0145】

【表21】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	周縁部の白化の状態	パンメル値
実施例15	VAP-1a	A	8
実施例16	VAP-2a	A	8
実施例17	VAP-3a	A	8
実施例18	VAP-4a	A	7
実施例19	VAP-5a	B	7
実施例20	VAP-6a	B	8
実施例21	VAP-7a	B	8
実施例22	VAP-8a	A	8
実施例23	VAP-9a	B	7
実施例24	VAP-10a	B	7
実施例25	VAP-11a	B	6
実施例26	VAP-12a	B	7
実施例27	VAP-13a	B	7
実施例28	VAP-14a	A	7

30

【0146】

比較例10～18

表14に示すビニルアセタール系重合体(VAP-1b～VAP-9b)を用いた場合の合わせガラス用中間膜について、実施例15と同様にして、合わせガラス周縁部の白化の状態および可塑化フィルムのガラス板に対する接着性を評価した。評価結果を表22に示す。

40

【0147】

速度：10 mm/m i n.、測定温度20℃）。なお、1つのサンプルについて5回測定を行った平均値をタフネス値とし、比較例19において得られたタフネス値を1.0としたときの比率（倍）を求めた。

【0150】

実施例30～38

表15に示すビニルアセタール系重合体（VAP-16a～VAP-24a）をセラミック成形用バインダーとして用いた場合のセラミックグリーンシートについて、実施例29と同様にして、セラミックグリーンシートの表面の状態を評価し、さらにセラミックグリーンシートの強度を測定した。評価結果および測定結果を表23に示す。

【0151】

【表23】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	セラミックグリーンシートの表面状態	セラミックグリーンシートの強度
実施例 29	VAP-15a	A	1.8
実施例 30	VAP-16a	B	1.4
実施例 31	VAP-17a	B	1.3
実施例 32	VAP-18a	B	1.4
実施例 33	VAP-19a	B	1.4
実施例 34	VAP-20a	B	1.3
実施例 35	VAP-21a	A	1.7
実施例 36	VAP-22a	A	1.7
実施例 37	VAP-23a	B	1.3
実施例 38	VAP-24a	A	1.4

10

20

【0152】

比較例19～26

表16に示すビニルアセタール系重合体（VAP-10b～VAP-17b）をセラミック成形用バインダーとして用いた場合のセラミックグリーンシートについて、実施例29と同様にして、セラミックグリーンシートの表面の状態を評価し、さらにセラミックグリーンシートの強度を測定した。評価結果および測定結果を表24に示す。

【表24B】

比較例	使用ビニルアセタール系重合体	セラミックグリーンシートの表面状態	セラミックグリーンシートの強度
比較例 19	VAP-10b	C	1.0
比較例 20	VAP-11b	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 21	VAP-12b	C	1.1
比較例 22	VAP-13b	C	1.2
比較例 23	VAP-14b	C	1.2
比較例 24	VAP-15b	C	0.9
比較例 25	VAP-16b	C	0.8
比較例 26	VAP-17b	C	1.2

30

40

1)ビニルアセタール系重合体が得られなかったために、評価できず

【0154】

表23に示す結果より、本発明のビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バイン

50

【表22】

比較例	使用ビニルアセタール系重合体	周縁部の白化の状態	パンメル値
比較例 10	VAP-1b	C	3
比較例 11	VAP-2b	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 12	VAP-3b	C	4
比較例 13	VAP-4b	C	5
比較例 14	VAP-5b	C	6
比較例 15	VAP-6b	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 16	VAP-7b	C	5
比較例 17	VAP-8b	C	3
比較例 18	VAP-9b	C	6

1)ビニルアセタール系重合体が得られなかったために、評価できず

10

【0148】

表21に示す結果より、本発明のビニルアセタール系重合体から得られた合わせガラス用中間膜は、合わせガラス端部の耐白化性およびガラス板との接着性に優れていることが分かる。特に、1, 2-グリコール結合の含有量が前記式(1)を満足し、かつカルボン酸およびラクトン環の含有量が前記式(2)を満足するビニルブチラール系重合体(VAP-1a～VAP-4a, VAP-8a, VAP-14a)からえられた合わせガラス用中間膜は、合わせガラス端部の耐白化性およびガラス板との接着性においてバランスよく優れている。

一方、表22に示す結果より、本発明の範囲外であるビニルアセタール系重合体から得られた合わせガラス用中間膜は、特に合わせガラス端部の耐白化性において著しく劣っていることが分かる。

【0149】

30

実施例29

(セラミックグリーンシートの製造)

セラミック粉体として平均粒径0.2μmのチタン酸バリウム粉体100部、ビニルアセタール系重合体(VAP-15a)10部、可塑剤としてジオクチルフタレート3部、および溶媒としてトルエン60部、イソプロパノール60部をジルコニア製ボール(直径2mm)500部と共に、16時間ボールミルにより混合・解碎した後、減圧下で脱泡処理してセラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法により、離型用のポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上に塗布し、105℃で5分間乾燥後、PETフィルムから離型することで厚み5μmのセラミックグリーンシートを得た。

40

得られたセラミックグリーンシートについて、表面の状態を以下の方法により評価し、さらに強度を以下の方法により測定した。評価結果および測定結果を表23に示す。

(セラミックグリーンシート表面の状態)

光学顕微鏡を用いて、セラミックグリーンシートの表面の状態を観察し、以下の基準にしたがって評価した。

A: ボイドや凝集粒子による凹凸がなく均質である。

B: ボイドはないものの、極く少量の凝集粒子による凹凸が認められる。

C: ボイドと、凝集粒子による凹凸が共に認められる。

(セラミックグリーンシートの強度)

50

セラミックグリーンシートを40mm×100mmに打ち抜き、島津製オートグラフD CS-100にてグリーンシートのタフネスを測定した(チャック間隔: 30mm、引張

ダーアとして用いた場合に得られるセラミックグリーンシートは、シートの表面の状態が良好であり、またシートの強度の点で優れていることが分かる。特に、1, 2-グリコール結合の含有量が前記式(1)を満足し、かつカルボン酸およびラクトン環の含有量が前記式(2)を満足するビニルブチラール系重合体(VAP-15a、VAP-21a、VAP-22aおよびVAP-24a)をセラミック成形用バインダーとして用いた場合に得られるセラミックグリーンシートは、シートの表面の状態およびシートの強度が顕著に優れている。

一方、表24に示す結果より、本発明の範囲外であるビニルアセタール系重合体をセラミック成形用バインダーとして用いた場合に得られるセラミックグリーンシートは、シートの表面の状態が劣っていることが分かる。
10

【0155】

実施例39

(顔料分散液の調製)

数種類の固形分濃度が異なるビニルアセタール系重合体(VAP-25a)のエタノール溶液を調製し、これらの溶液の流出時間をDIN4mmカップ(DIN53211/23℃)で測定した後、流出時間が20秒になるように濃度を調節したビニルアセタール系重合体(VAP-25a)のエタノール溶液400gを調製した。このエタノール溶液に顔料(Hostaperm Blue B 2G)100gを添加し、これらの混合物を均質化し、ガラスピーブを用いて30分間、冷却しながら練磨した後、篩を用いてガラスピーブを分離し、顔料分散液を調製した。
20

得られた顔料分散液について、顔料分散液の粘度および顔料分散液に含有させうる顔料の量を以下の方法により測定した。測定結果を表25に示す。

(顔料分散液の粘度：カップ流出時間)

顔料分散液の流出時間をDIN6mmカップ(DIN53211/23℃)で測定した。
。

(顔料分散液中の顔料含有量)

カップ流出時間の測定に用いた顔料分散液についてその23℃におけるヘプラー粘度が10mPa·sとなるようにエタノールで希釈し、その溶液中に含まれる顔料含有量を算出した。なお、顔料含有量は、比較例27において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)で示した。
30

【0156】

実施例40～48

表17に示すビニルアセタール系重合体(VAP-27a、VAP-28a、VAP-30a～VAP-34a、VAP-36aおよびVAP-37a)を用いて得られる顔料分散液について、実施例39と同様にして、顔料分散液の粘度および顔料分散液に含有させうる顔料の量を測定した。測定結果を表25に示す。なお、顔料含有量は、比較例27において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)で示した。
40

【0157】

比較例27～33

表18に示すビニルアセタール系重合体(VAP-18b、VAP-21b、VAP-22bおよびVAP-25b～VAP-28b)を用いて得られる顔料分散液について、実施例39と同様にして、顔料分散液の粘度および顔料分散液に含有させうる顔料の量を測定した。測定結果を表25に示す。なお、顔料含有量は、比較例27において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)で示した。
40

【0158】

【表25】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	流出時間(秒)	顔料含有量(倍)
実施例 39	VAP-25a	10	2.9
実施例 40	VAP-27a	12	2.3
実施例 41	VAP-28a	13	1.9
実施例 42	VAP-30a	14	1.9
実施例 43	VAP-31a	18	1.4
実施例 44	VAP-32a	12	1.7
実施例 45	VAP-33a	13	1.4
実施例 46	VAP-36a	14	1.6
実施例 47	VAP-37a	16	1.7
実施例 48	VAP-34a	16	1.4
比較例 27	VAP-18b	25	1
比較例 28	VAP-21b	22	1
比較例 29	VAP-22b	- ¹⁾	- ¹⁾
比較例 30	VAP-25b	28	0.8
比較例 31	VAP-26b	26	0.9
比較例 32	VAP-27b	24	1.1
比較例 33	VAP-28b	23	1.1

1)ビニルアセタール系重合体が得られなかったために、評価できず

10

20

30

【0159】

実施例49および実施例50

表17に示すビニルアセタール系重合体(VAP-26aおよびVAP-35a)を用いて得られる顔料分散液について、実施例39と同様にして、顔料分散液の粘度および顔料分散液に含有させうる顔料の量を測定した。測定結果を表26に示す。なお、顔料含有量は、比較例34において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)で示した。

【0160】

比較例34～36

表18に示すビニルアセタール系重合体(VAP-19b、VAP-29bおよびVAP-30b)を用いて得られる顔料分散液について、実施例39と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表26に示す。なお、顔料分散液中における含有含有量は、比較例34において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)で示した。

【0161】

【表 26】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	流出時間(秒)	顔料含有量(倍)
実施例 49	VAP-26a	16	2.8
実施例 50	VAP-35a	22	1.5
比較例 34	VAP-19b	35	1
比較例 35	VAP-29b	30	1.1
比較例 36	VAP-30b	29	1.1

10

【0162】

実施例 51 および比較例 37

表 17 および表 18 に示すビニルアセタール系重合体 (VAP-29a および VAP-24b) を用いて得られる顔料分散液について、実施例 39 と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表 27 に示す。なお、顔料分散液中における含有含有量は、比較例 37 において測定された顔料含有量を 1.0 としたときの比率 (倍) で示した。

20

【表 26B】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	流出時間(秒)	顔料含有量(倍)
実施例 51	VAP-29a	12	1.6
比較例 37	VAP-24b	18	1

20

【0164】

比較例 38 および 39

表 18 に示すビニルアセタール系重合体 (VAP-23b および VAP-24b) を用いて得られる顔料分散液について、実施例 39 と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表 28 に示す。なお、顔料分散液中における含有含有量は、比較例 38 において測定された顔料含有量を 1.0 としたときの比率 (倍) で示した。

30

【表 26B】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	流出時間(秒)	顔料含有量(倍)
比較例 38	VAP-23b	11	1
比較例 39	VAP-24b	12	1

40

【0166】

表 25 ~ 表 28 に示す結果より、本発明のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合に得られる顔料分散液は、低粘度であり、また顔料含有量が高いことが分かる。特に、1, 2-グリコール結合の含有量が前記式 (1) を満足し、かつカルボン酸およびラクトン環の含有量が前記式 (2) を満足するビニルブチラール系重合体 (VAP-25a、VAP-27a、VAP-30a、VAP-26a および V

50

A P - 2 9 a) は、顔料分散液の粘度を低くし、かつ顔料含有量を高くする効果が顕著に優れている。

一方、本発明の範囲外であるビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合には、粘度が低く、かつ顔料含有量が高い顔料分散液を得ることができないことが分かる。

【0167】

実施例 5 2

(熱現像性感光材料用塗工液の調製)

ビニルアセタール系重合体 (V A P - 2 5 a) 1 0 重量部、ペヘン酸銀 1 1 重量部、メチルイソブチルケトン 8 5 重量部をボールミルを用いて室温で 1 2 時間混合した後、N - 10 ラウリル - 1 - ヒドロキシ - 2 - ナフトアミド 0. 3 重量部を加え、再度ボールミルを用いて室温で 1 2 時間混合し、塗工液を得た。

得られた塗工液について、その保存安定性を以下の方法により評価した。また、該塗工液を用いて得られる熱現像性感光材料について、熱現像性および現像後の画像安定性を以下の方法により評価した。評価結果を表 2 9 に示す。

(塗工液の保存安定性)

塗工液を 2 5 ℃ で 1 週間、室内において蛍光灯の照射下に放置し、その着色の度合いを以下の基準にしたがって目視により評価した。

A : 全く変化なし

20

B : 極く僅かに変化したが、殆ど問題ないレベルである

C : 僅かに着色が認められる

D : かなり着色が認められる

(熱現像性)

塗工液をブレードコーティングを用いて、乾燥後の塗膜厚みが 8 μm となるようにポリエチレンテレフタレート上に塗布して乾燥し、N, N - ジメチル - p - フェニレンアミン・硫酸鉛 0. 4 重量部、ポリビニルピロイドン 2 重量部およびメタノール 3 0 重量部からなる溶液を乾燥後の塗膜厚みが 1. 5 μm となるように同様に塗布して乾燥することで、熱現像性感光材を得た。

得られた熱現像性感光材を用いて、階調パターンフィルムを通して 2 5 0 ワットの高圧水銀灯を 2 5 cm の距離から、0. 5 mm 秒間露光した後、1 2 5 ℃ に加熱した金属板に 30 4 秒間接触させて現像した。熱現像性の状態を以下の基準にしたがって目視により評価した。

A : かぶりがなく鮮明度が高い

30

B : ややかぶりが認められるが、鮮明度が比較的良好である

C : かぶりが認められ鮮明度が劣る

D : かぶりが多く鮮明度が劣悪である

(現像後の画像安定性)

得られた現像後の画像を白色灯に 1 週間曝したときの、画像の安定性を以下の基準にしたがって目視により評価した。

A : 画像パターンコントラストの乱れが認められない

40

B : 画像パターンコントラストに僅かに乱れが認められるが、比較的良好である

C : 画像パターンコントラストに乱れが生じる

D : 画像パターンコントラストに大きな乱れが生じる

【0168】

実施例 5 3 ~ 6 1 および比較例 4 0 ~ 4 6

表 1 7 および表 1 8 に示すビニルアセタール系重合体 (V A P - 2 7 a、V A P - 2 8 a、V A P - 3 0 a ~ 3 4 a、V A P - 3 6 a、V A P - 3 7 a、V A P - 1 8 b、V A P - 2 1 b、V A P - 2 2 b および V A P - 2 5 b ~ V A P - 2 8 b) を用い、実施例 5 2 と同様にして、塗工液の保存安定性、並びに熱現像性感光材料の熱現像性および現像後の画像安定性を以下の方法により評価した。評価結果を表 2 9 に示す。

50

【0169】

【表29】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	塗工液の保存安定性	熱現像性	画像安定性
実施例 52	VAP-25a	A	A	A
実施例 53	VAP-27a	A	A	A
実施例 54	VAP-28a	B	B	A
実施例 55	VAP-30a	A	A	A
実施例 56	VAP-31a	B	B	A
実施例 57	VAP-32a	A	B	B
実施例 58	VAP-33a	A	B	B
実施例 59	VAP-34a	A	A	B
実施例 60	VAP-36a	B	A	A
実施例 61	VAP-37a	B	B	A
比較例 40	VAP-18b	D	D	D
比較例 41	VAP-21b	B	C	D
比較例 42	VAP-22b	-1)	-1)	-1)
比較例 43	VAP-25b	C	D	D
比較例 44	VAP-26b	D	D	D
比較例 45	VAP-27b	D	B	B
比較例 46	VAP-28b	B	C	D

1)ビニルアセタール系重合体が得られなかったために、評価できず

10

20

【0170】

実施例 62、63 および比較例 47～49

表17 および表18に示すビニルアセタール系重合体 (VAP-26a、VAP-35a、VAP-19b、VAP-29b および VAP-30b) を用い、実施例52と同様にして、塗工液の保存安定性、並びに熱現像性感光材料の熱現像性および現像後の画像安定性を以下の方法により評価した。評価結果を表30に示す。

【表30】

実施例	使用ビニルアセタール系重合体	塗工液の保存安定性	熱現像性	画像安定性
実施例 62	VAP-26a	A	A	A
実施例 63	VAP-35a	A	A	B
比較例 47	VAP-19b	D	D	D
比較例 48	VAP-29b	D	B	B
比較例 49	VAP-30b	B	C	D

40

【0172】

表29 および表30に示す結果より、本発明のビニルアセタール系重合体を用いた場合には、保存安定性に優れた熱現像性感光材料用塗工液を調製することができ、さらに該塗工液からは、熱現像性および現像後の画像安定性が良好な熱現像性感光材料が得られることが分かる。特に、1, 2-グリコール結合の含有量が前記式(1)を満足し、かつカルボン酸およびラクトン環の含有量が前記式(2)を満足するビニルブチラール系重合体 (VAP-25a、VAP-27a、VAP-30a および VAP-26a) を用いた場合

50

には、熱現像性感光材料用塗工液の保存安定性、並びに熱現像性感光材料の熱現像性および現像後の画像安定性がバランスよく優れている。

一方、本発明の範囲外であるビニルアセタール系重合体を用いて熱現像性感光材料用塗工液を調製した場合には、塗工液の保存安定性、並びに熱現像性感光材料の熱現像性および現像後の画像安定性のうちのいずれかが著しく劣っていることが分かる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AA00P AA01P AA02P AG04Q BA02H BA03H BC59H CA03 CA04 DA01
DA32 DA33 HA08 HA09 HA17 HA43 HA61 HC19 JA01 JA03
JA05 JA07 JA37